Untersuchungen über 8-Oxychinolinderivate und ihre Merkurierung

---

INAUGURAL-DISSERTATION

VERFASST UND

DER HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER KGL. BAYER. JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT

WÜRZBURG

ZUR ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

VORGELEGT AM 14. JUNI 1914

VON

Norbert Steiger
aus Troppau.

BERLIN 1915
EMIL EBERING
MITTELSTR. 39

Referent: Geh. Reg.-R. Prof. Dr. **Eduard Buchner.**

Meinen Eltern

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549815_0220

Inhalt.

Seite

Theoretischer Teil 7

Experimenteller Teil:

Pentaquecksilberdioxychinolylacetat 17

Pentaquecksilberdioxychinolyltetraacetat 18

Pentaquecksilberdioxychinolyltetrasalicylat 20

Pentaquecksilberdioxychinolyltetra-p-oxybenzoat 21

Pentaquecksilberdioxychinolyltetra-dibromsalicylat 22

Pentaquecksilberdioxychinolyldioxalat 23

Pentaquecksilberdioxychinolyldicarbonat 24

Pentaquecksilberdioxychinolyltetrachlorid 25

Jodquecksilberdijodchinophenolat 27

Quecksilberdi-dijodchinophenolat 28

Einwirkung von Mercuriacetat auf 5,7-Dichlor-8-oxychinolin 30

Quecksilberdi-dichloroxychinolyl 31

Einwirkung von Mercuriacetat auf 5,7-Di-brom-8-oxychinolin 32

Quecksilberdi-dibromoxychinolyl 33

Einwirkung von Mercuriacetat auf 5,7-dijod-8-oxychinolin . 34

Quecksilberdi-dijodoxychinolyl 35

Oxychinolindiquecksilberdiacetat 36

Oxychinolinmonoquecksilbermonochlorid 38

Oxychinolindiquecksilberdichlorid 38

Einwirkung von Salpetetersäure auf 8-Oxychinolin 40

Anhang.

Zur Analyse von quecksilberhaltigen aromatischen Verbindungen 43

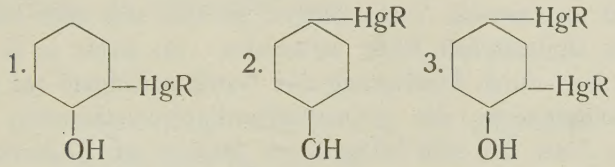
a) Qualitativer Nachweis des Quecksilbers 43

b) Quantitativer Nachweis von Quecksiber in aromatischen Basen 44

Vereinfachte Analyse durch Zerlegung der quecksilberhaltigen aromatischen Base 46

Theoretischer Teil.

Die direkte Merkurierung des Benzols und seiner Derivate gelang zuerst D i m r o t h[1] durch Einwirkung von Quecksilberacetat auf die zu merkurierende aromatische Verbindung. Der Eintritt einer Hydroxylgruppe in den Benzolkern erleichtert die Merkurierung desselben ganz bedeutend. So erhielt D i m r o t h bei der Einwirkung von Mercuriacetat auf Phenol drei verschiedene Produkte, nämlich 1. o-Oxyphenylquecksilberacetat, 2. p-Oxyphenylquecksilberacetat und 3. Oxyphenyldiquecksilberdiacetat



Zum Beweis, daß das Quecksilber nicht in phenolartiger Bindung an den Sauerstoff geht, behandelte D i m r o t h die entstandenen Quecksilberverbindungen mit Brom oder Jod. Die (HgR)-Gruppen wurden so durch Brom- oder Jodatome substituiert und das erhaltene Brom- oder Jodphenol entsprach dann der zugrunde liegenden Quecksilberverbindung. Statt des Essigsäureesters kann R jeder beliebige Säurerest sein, z. B. $R = Cl$, $R_1 = C_2H_5 . COO$. Die auf diese Weise erhaltenen Verbindungen sind halbkomplexe zu nennen. Diese Bezeichnung

1. Otto Dimroth: Ueber direkte Einführung von Quecksilber in aromatische Verbindungen. Hab. Schr. Tübingen 1901.

Halb- bzw. Vollkomplexe rührt von Schöller und Schrauth[2] her. Die erste, schon oben besprochene Art ist dadurch gekennzeichnet, daß eine Valenz des Quecksilbers mit Kohlenstoff, die andere mit einem anorganischen oder organischen Rest verbunden ist. In der zweiten Art ist das Quecksilber mit seinen beiden Wertigkeiten an Kohlenstoff gebunden. Die vollkomplexen Verbindungen sind die älteren. Ihre Darstellungsweise rührt von Dreher und Otto[3] her. Nach diesen läßt man Natriumamalgam auf die Monobromverbindungen der zu merkurierenden Körper einwirken. Durch diese Bildungsart ist zugleich die Konstitution der erhaltenen Quecksilberverbindung eindeutig bestimmt.

$$2C_6H_5Br + Na_2Hg = (C_6H_5)_2Hg + 2NaBr.$$

Ebenso wie das Quecksilberdiphenyl stellten diese Forscher Quecksilberditolyl dar. R. Otto[4] berichtet über die analoge Darstellung von Quecksilberdinaphtyl. Diese Methode gilt nicht nur für aromatische Verbindungen, sie läßt sich auch sehr gut in der aliphatischen Reihe verwenden. So stellte z. B. Emil Fischer durch Einwirkung von Natriumamalgam auf β-Jodpropionsäureester den β-Quecksilberdipropionsäureester dar[5]. Dieser Ester läßt sich leicht durch Alkalien zur β-Quecksilberdipropionsäure verseifen. — $Hg(CH_2 . CH_2 . COOH)_2$.

In neuerer Zeit wurde von Pfeiffer und Truskier[6] eine andere Methode zur Darstellung dieser vollkomplexen Verbindungen ausgearbeitet. Ihrer Methode liegt die Reaktion von Grignard zugrunde, wie es folgende Bildungsgleichung zeigt:

$$HgCl_2 + 2 . C_6H_5MgBr = Hg(C_6H_5)_2 + 2MgClBr.$$

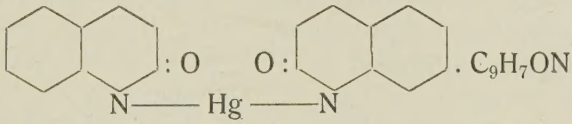
---

2. Mediz. Klinik 1912, Nr. 29.
3. Dreher u. Otto, Ann. 154, 93.
4. R. Otto, Ann. 154, 188.
5. Emil Fischer, Ber. 40, 386—389.
6. P. Pfeiffer u. P. Truskier, Ber. 37, 1125.

Die Umwandlung der vollkomplexen in die halbkomplexen Verbindungen ist bereits D r e h e r und O t t o[7] gelungen. Diese kannten bereits mehrere Arten der Umwandlungen, von welchen die wichtigsten durch ihre Bildungsgleichungen hier wiedergegeben werden sollen:

1. $(C_6H_5)_2Hg + HgCl_2 = 2C_6H_5HgCl.$
2. $(C_6H_5)_2Hg + PbCl_2 = C_6H_5HgCl + C_6H_5PbCl.$
3. $(C_6H_5)_2Hg + CH_3COOH = C_6H_5HgC_2H_3O_2 + C_6H_6.$

Die zahlreichen Untersuchungen über Quecksilberverbindungen in der Benzolreihe hätten eigentlich auch zu analogen Arbeiten in der Pyridin- und Chinolinreihe anregen müssen. Hier herrschte wohl die Befürchtung vor, daß sich einfach Stickstoffdoppelsalze bilden würden. Dies stimmt auch zweifellos für den Pyridinring. Ein im Pyridinkern hydroxyliertes Chinolin hatte schon A u l d[8] zu merkurieren versucht. Er ging vom α-Carbostyril aus und erhielt die nachfolgende Quecksilberverbindung mit Stickstoffbindung.



Es wurde schon erwähnt, daß der Eintritt der Hydroxylgruppe in den Benzolkern die Merkurierung desselben ganz bedeutend erleichtert. Um nun diese Eigentümlichkeit der Phenolgruppe auszunützen, wurde von mir das o-Chinophenol oder 8-Oxychinolin, d. i. ein im Benzolkern hydroxyliertes Chinolin, der Einwirkung von Mercuriacetat unterworfen. Das 8-Oxychinolin hat zum Unterschied von α-Carbostyril ausgesprochenen Phenolcharakter. Tatsächlich wurden, wie aus der

7. Eugen Dreher u. Robert Otto, Ann. 154, S. 93.

8. S. J. Manon Auld, Journ. Chem. Soc. London 1891, S. 1045 bis 1049.

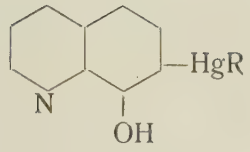
vorliegenden Arbeit hervorgehen wird, Quecksilberverbindungen des 8-Oxychinolins erhalten. In diesen Verbindungen wurde, wie ich gefunden habe, stets der Benzolrest merkuriert.

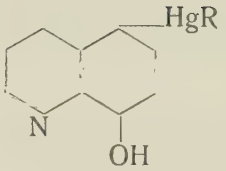
Das 8-Oxychinolin reagiert außerordentlich leicht mit Mercuriacetat. Schon bei gewöhnlicher Temperatur gibt Mercuriacetat mit essigsaurer Oxychinolinlösung eine gelbe Fällung, die in der Hauptsache aus Oxychinolindiquecksilberdiacetat besteht. Daneben bildet sich stets etwas Monoacetat. Eine Trennung der beiden Verbindungen ist mangels eines geeigneten Lösungsmittels nicht gelungen. Der Reaktiosverlauf änderte sich nicht, ob in verdünnter Essigsäure oder in Eisessiglösung gearbeitet wurde. Die entstandenen Quecksilberverbindungen geben mit Schwefelammon hellgelb gefärbte Niederschläge. Hellfarbige Fällungen mit Schwefelammon lassen sich nur von solchen Quecksilberverbindungen erhalten, in denen das Quecksiber an Kohlenstoff gebunden ist. Sitzt hingegen das Quecksilber am Stickstoff, so tritt augenblickliche Schwärzung ein.

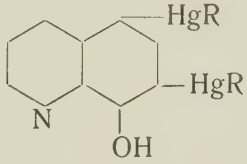
Bei der Umsetzung des Acetats mit Chlorkalium entstand ein Gemenge von Oxychinolinmonoquecksilbermonochlorid und Oxychinolindiquecksilberdichlorid. Die Stellung der beiden HgR-Gruppen im Molekül der Verbindung wurde durch Ueberführung derselben in das 5,7-Dibromoxychinolin bekannt. Dieses ist nämlich schon früher von B e d a l l und O. F i s c h e r[9] durch Bromieren von Oxychinolin erhalten worden. Die HgR-Gruppen stehen also in o- und p-Stellung zum Hydroxyl, und ihre Anordnung ist also analog der beim Phenol.

---

9. Bedall, Fischer, Ber. 14, 1367.

1. 

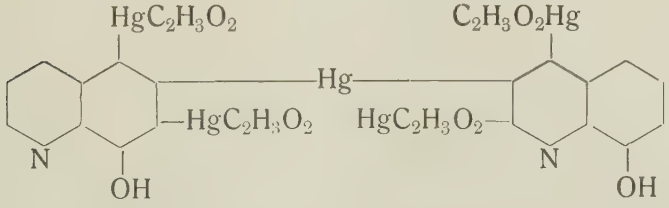
2. 

3. 

Das Dibromoxychinolin entsteht in oben beschriebener Weise aus 3).

$$C_9H_4N(OH)(HgR)_2 + 2Br_2 = C_9H_4N(OH)Br_2 + 2HgRBr.$$

Merkurierungen in der Benzolreihe vollziehen sich meistens bei höherer Temperatur quantitativ. Es wurde daher auch beim Oxychinolin zur Bildung des Diacetats längere Zeit bei 145 ° gekocht. Die Reaktion blieb indes nicht beim Diacetat stehen, sondern führte zu einem höher merkurierten Körper. Die Analyse ergab eine Verbindung von der Zusammensetzung: $C_{26}H_{20}Hg_5N_2O_{10}$. Für diese wurde beistehende Strukturformel als die wahrscheinlichste angenommen:



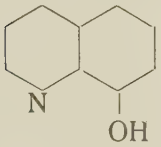
R. Otto[10] führte seinerzeit einige interessante Umwandlungen vollkomplexer Verbindungen aus. Für die vorliegende

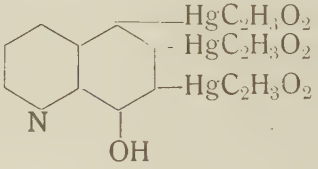
10. R. Otto, J. f. prakt. Chemie 1 (2).

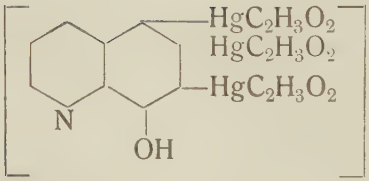
Untersuchung von Quecksilberverbindungen des Oxychinolins war die Berücksichtigung folgender Gleichung besonders wichtig:

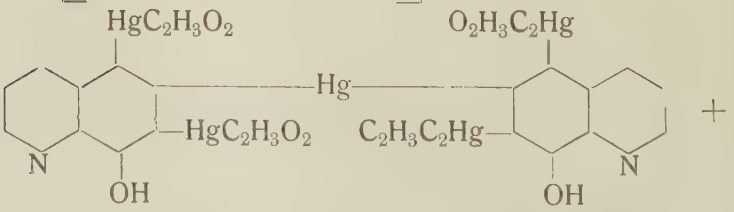
(++) $(C_6H_5)_2Hg + (CH_3COO)_2Hg \rightleftharpoons 2C_6H_5HgCOOCH_3$.

Nach R. Otto erhitzt man gleiche Moleküle beider Verbindungen in geschlossenem Rohre mit Alkohol eine Stunde auf 120°. Das chemische Gleichgewicht ist hier nach der rechten Seite der Gleichung hin verschoben. Eine Umkehrung dieser Gleichung ist zwar vorläufig nicht bekannt, aber sehr gut möglich. Die Umkehrbarkeit von Gleichung (++) vorausgesetzt, ergibt für das Tetraacetat des Pentaquecksilberdioxychinolyls folgende Bildungsgleichung:

I.  + $3Hg(CH_3COO)_2$ =

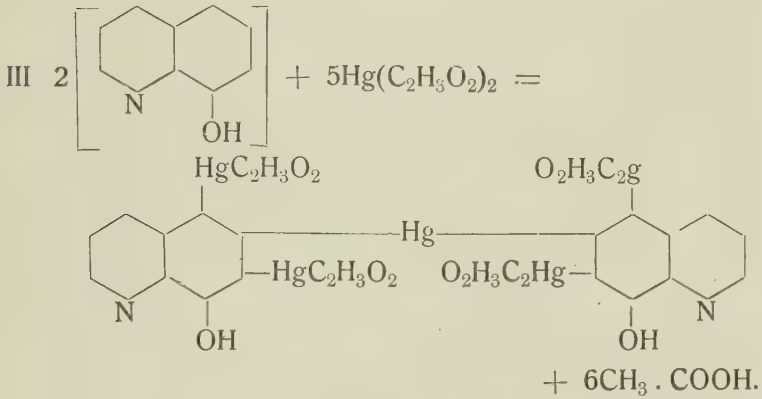
 + $3CH_3COOH$.

II 2 

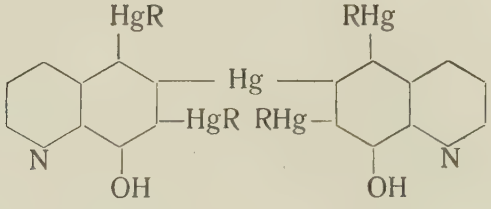


+ $Hg(C_2H_3O_2)_2$.

Aus (I) und (II) ergibt sich die resultierende (III):



Die vier vorhandenen Essigsäurereste lassen sich allgemein durch beliebige negative Radikale (R) ersetzen; daher kann diese Pentaquecksilberverbindung auch allgemeiner geschrieben werden:



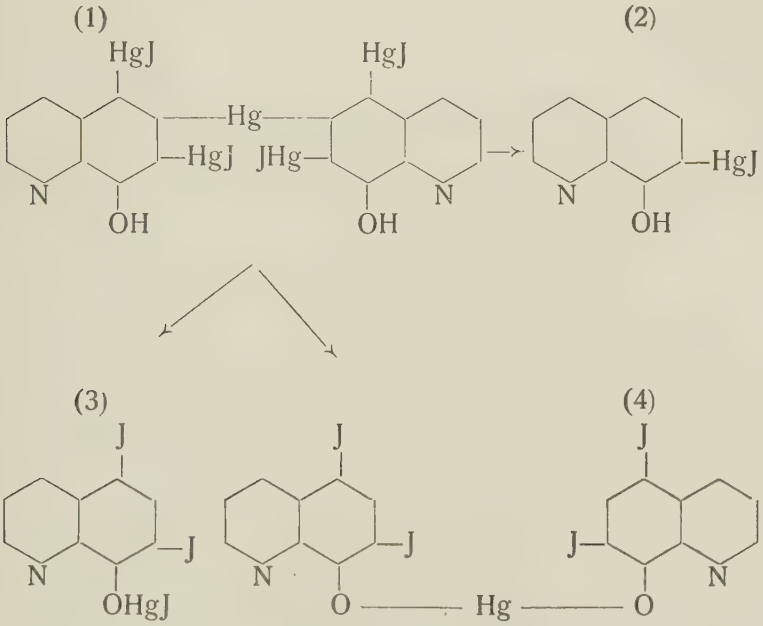
Bei den Quecksilberverbindungen in der Benzolreihe war es, wie schon oben beschrieben, üblich, aus dem Acetat mit Chlornatrium das Chlorid der Quecksilberverbindung darzustellen. Diese Verbindungen waren stets einheitlich und gaben eindeutig über die Zusammensetzung des zugrunde liegenden Acetats Aufschluß. Im Gegensatz zu diesen sind die Halogenquecksilberoxychinolinverbindungen nicht einheitlich. Schon das Pentaquecksilberdioxychinolyltetrachlorid weist geringe Anomalien in seiner Zusammensetzung auf. Stets ergaben die

Analysen einen zu geringen Quecksilbergehalt. Das Bromid gibt überhaupt keine brauchbaren Analysen mehr; das Jodid gibt schließlich gut charakteristische Zersetzungs- bzw. Umsetzungsprodukte, die weiter unten besprochen werden sollen. Die Haloidalkalien liefern also mit steigendem Atomgewicht immer weniger einheitliche Halogenquecksilberverbindungen. Im Gegensatz zu diesen Verbindungen ließ sich das Tetraacetat außerordentlich leicht mit den verschiedensten organischen Säuren zu analysenreinen, sehr beständigen Produkten umsetzen. So wurde ein Pentaquecksilberdioxychinolyltetrasalicylat, Pentaquecksilberdioxychinolyltetra - p-oxybenzoat, Pentaquecksilberdioxychinolyltetradibromsalicylat von einbasischen Säuren und ein Pentaquecksilberdioxychinolyldioxalat und Pentaquecksilberdioxychinolyldicarbonat von zweibasischen Säuren dargestellt. Durch die zahlreichen Umsetzungen wurde bewiesen, daß das nach Gleichung (III) entstandene Tetraacetat tatsächlich 4 an Quecksilber gebundene, durch jedes negative Radikal ersetzbare Essigsäurereste enthält. Die aus dem Tetraacetat entstandenen Verbindungen enthalten stets 5 Atome Quecksilber. Es reagiert stets 1 Mol des Tetraacetats mit 4 Molen einer einbasischen bzw. 2 einer zweibasischen Säure.

Es sei hier erwähnt, daß bei der Umsetzung zweibasischer Säuren drei Strukturisomere möglich sind, auf die hier jedoch nicht näher eingegangen werden soll.

Besonders merkwürdig war die Umsetzung des Tetraacetats mit Jodkalium. Bei der Behandlung des Tetraacetats mit Jodkalium in wässriger Lösung bildete sich vorübergehend das Tetrajodid des Pentaquecksilberdioxychinolyls (1). Dieses enthielt das Quecksilber so locker gebunden, daß der größte Teil desselben als Quecksilberjodid abgespalten wurde. Es wurde zum geringen Teil ein Abbauprodukt isoliert, dessen Analyse mit ziemlicher Sicherheit auf das Oxychinolinquecksilbermonojodid schließen ließ. Zum größeren Teil entstanden zwei Substitutionsprodukte. An Stelle der HgJ-Gruppen (siehe 1) wurde Jod substituiert, so daß 5,7-Dijod-8-oxychinolin ent-

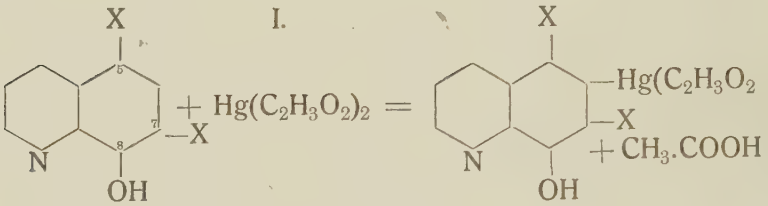
standen war, jedoch nicht die freie Base, sondern zwei Quecksilberphenolate derselben (3 und 4).

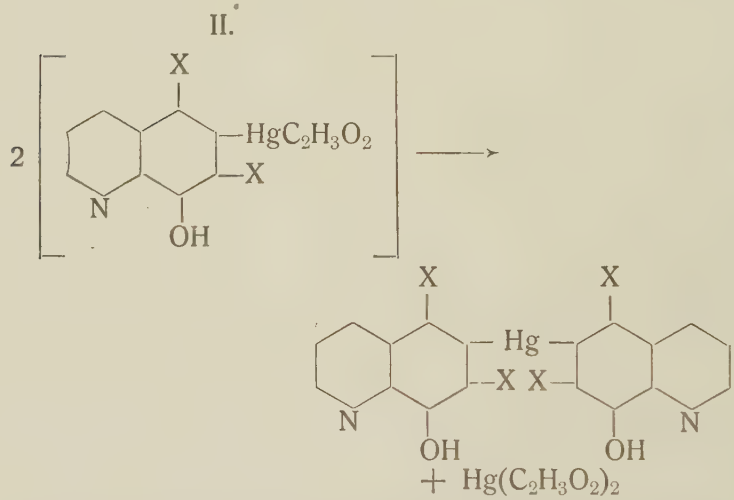


Im Verlauf der Arbeit wurde ein Strukturisomeres von (4) gefunden, welches nun unter den folgenden zu einer besonderen Gruppe gehörenden Verbindungen beschrieben werden soll.

Diesen Verbindungen liegt das 5,7-Dichlor-, Dibrom- und Dijodoxychinolin zugrunde. Beim Tetraacetat des Pentaquecksilberdioxychinolyls wurde angenommen, daß 1 Atom Quecksilber in m-Stellung zur Hydroxylgruppe brückenartig 2 Oxychinolinmoleküle miteinander verbinde. Im 5,7-Dichlor- resp. Dibrom- und Dijodoxychinolin ist nun bloß die m-Stellung zum Hydroxyl frei. Daher ergibt sich ohne weiteres beim Dichlor-, Dibrom- und Dijodoxychinolin die Konstitution der analogen Quecksilberverbindungen mit Brückenbindungen. Es wurden die betreffenden Verbindungen nach den folgenden, schon beim

Tetraacetat diskutierten Bildungsgleichungen (I) und (II) erhalten.





Die nach Gleichung (II) erhaltenen Verbindungen sind als Vollkomplexe anzusprechen. Das Quecksilber ist hier vollständig maskiert. Diese Körper sind höchst empfindlich gegen Salzsäure.

Experimenteller Teil.

Die Einwirkung von Mercuriacetat auf 8-Oxychinolin. Darstellung von Pentaquecksilberdioxychinolyltetraacetat.

10 g Oxychinolin wurden in 80 g Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur gelöst. Diese Lösung wurde zum Kochen erhitzt und ihr unter Agitieren so viel von einer schwach essigsauren gesättigten Mercuriacetatlösung zugefügt, als noch Mercuriacetat zur Merkurierung verbraucht wurde und bis dann nämlich Schwefelammon keine gelben Fällungen, sondern eine sofortige Schwärzung gab. Anfangs entstand wohl beim Eintragen der Mercuriacetatlösung in die Oxychinolinlösung ein gelber Niederschlag (Diacetat), doch löste sich derselbe bei längerem Erhitzen zu einer trüben roten Flüssigkeit auf. Der in der verdünnten essigsauren Lösung befindliche Körper war nicht zum Auskristallisieren zu bringen. Um eine vollständig klare Lösung zu erhalten, wurde die Flüssigkeit im Wittschen Kolben auf dem Oelbade bei 140—150° unter Rückflußkühlung gekocht. Die früher trübe Flüssigkeit war vollständig klar und dünnflüssig geworden. Ein Teil der Lösung wurde mit reinem kristallisiertem Kaliumchlorid gefällt. Das Chlorid schied sich rasch in rotgelben Flocken aus. Es wurde zunächst das überschüssige Kaliumchlorid mit sehr viel Wasser herausgewaschen, hierauf mit verdünnter Essigsäure zum Herauslösen von etwa vorhandenem Oxychinolin behandelt und schließlich zum Entfernen der Essigsäure und der letzten Spuren von Oxychinolin noch mit Aceton gewaschen. Letztes hat sich in der vorliegenden Arbeit als weitaus bestes Reinigungsmittel schwer- oder

unlöslicher Quecksilberverbindungen bewährt, da die verwendeten Basen in demselben leicht löslich sind und dadurch mit der Quecksilberverbindung kein gallertiges Produkt entsteht. Die Analyse ergab Werte, die nicht für das Dichlorid stimmten. Die Zahlen für Chlor und Kohlenstoff waren zu klein und die für das Quecksilber entsprechend zu groß.

Analyse der bei 110° getrockneten Substanz:

0,1756 g Subst.: 0,1061 g CO_2.
0,2443 g Subst.: 0,0948 g AgCl.
0,3300 g Subst.: 0,2517 g HgS.
0,1776 g Subst.: 0,1082 g CO_2; 0,0280 g H_2O.
0,1454 g Subst.: 0,1125 g HgS.

	Gefunden		Berechnet	
	I	II	f. d. Tetrachlorid $C_{18}O_2N_2H_8Cl_4Hg_5$	Dichlorid $C_9ONCl_2H_5Hg_2$
C	16,4	16,5	15,14	17,5
H		1,7	0,56	0,8
Cl	9,56		9,95	11,5
Hg	66,3	67,2	70,1	65,1

Darstellung einer kolloidalen Lösung von Pentaquecksilberdioxychinolyltetraacetat.

In dem vorhergehenden Versuche war das richtige Mengenverhältnis von Oxychinolin zum Quecksilberacetat rein empirisch gefunden worden. Die Analyse des entstandenen Reaktionsproduktes gestattete die Aufstellung einer Bildungsgleichung (siehe theoretischer Teil). Unter Benützung dieser Gleichung wurde das Gewichtsverhältnis genau so gewählt daß auf 2 Mole Oxychinolin 5 Mole Mercuriacetat kamen, das ist auf 50 g Mercuriacetat 9,1 g Oxychinolin. Man bringt in einen Wittschen Kolben 9,1 g Oxychinolin, trägt hierauf 8 ccm Eisessig ein, erwärmt gelinde am Wasserbad und verdünnt die Lösung mit 50 ccm Wasser. Andererseits werden 50 g Mer-

curiacetat in 2½% iger Essigsäure gelöst. Zur Beschleunigung der Lösung wird auf dem Drahtnetz bis zum beginnenden Sieden erhitzt. Man läßt diese heiße Lösung in den Wittschen Kolben unter Rühren einfließen. Die hellgelbe Oxychinolinlösung verfärbt sich augenblicklich; sie wird rot und gallertig. Bald scheidet sich auch das Diacetat mit gelbroter Farbe aus. Der Wittsche Kolben wird nun mit einem Kugelkühler versehen, in ein Oelbad gebracht und 7 Stunden auf 145° erhitzt. Das anfangs gebildete Diacetat ist dann vollständig in das Tetraacetat umgewandelt worden. Die Reaktion ist von heftigem Schäumen der Flüssigkeit begleitet, weshalb man recht geräumige Gefäße verwendet.

Die so erhaltene Lösung des Tetraacetats ist von prachtvoll roter Farbe. Diese Färbung ist so intensiv, daß selbst 0,1% ige Lösungen noch lebhaft rot gefärbt sind. Das Acetat ist in Wasser und Essigsäure in allen Verhältnissen löslich. Diese Lösung stellt aber eine kolloidale vor. Versetzt man z. B. die wässrige Lösung des Acetats im Reagenzrohr mit 2—5 ccm Alkohol, so wird die vollkommen klare Lösung immer dicklicher und überläßt man diese kurze Zeit sich selbst, so ist der ganze Glasinhalt zu einer klaren, intensiv rot gefärbten Gallerte erstarrt, so daß man das Reagenzrohr ruhig umkehren kann. Die homologen Säuren der Essigsäure bilden mehr oder weniger Gallerten. Ausflockung des Kolloids findet mit fast allen Kristalloiden statt. Um den kolloidalen Zustand des Tetraacetats eindeutig festzustellen, wurde eine wässrige Lösung desselben dialysiert, und die Dialyse auf 3 Wochen ausgedehnt. Nach jeder Woche wurde das Dialysierwasser abgelassen und frisches destilliertes Wasser wieder zugeführt. Beim Eindampfen des gesamten Dialysierwassers hinterblieb kein Rückstand. Um keinen Zweifel an der richtigen Durchführung der Dialyse aufkommen zu lassen, wurde gleichzeitig ein zweiter Versuch durchgeführt. Bei diesem wurden dem Tetraacetat einige Kubikzentimeter Mercuriacetatlösung zugesetzt. Diesmal hinterließ das Dialysierwasser beim Eindampfen einen Rückstand von Mercuriacetat.

Die dialysierte Lösung selbst enthielt jedoch nichts mehr von dem zugesetzten Quecksilbersalz, welches vollständig herausdiffundiert war. Wie aus obigen Versuchen zu ersehen ist, lag ein Kolloid vor, welches die semipermeable Wand des Dialysierschlauches nicht durchdringen konnte. Um nun festzustellen, ob das Kolloid reversibler oder irreversibler Art wäre, wurde eine konzentrierte Lösung eintrocknen gelassen. Es blieb eine dunkelrote, spröde Masse zurück, die sich in Wasser und Essigsäure wieder auflöste. Das Kolloid ist also reversibel.

Analyse der bei 110° getrockneten Substanz:
0,1583 g Subst.: 0,1223 g CO_2; 0,0271 g H_2O.
0,2290 g Subst.: 0,1731 g HgS.

Für $C_{26}H_{20}Hg_5N_2O_{10}$:
Ber.: C 20,52; H 1,3; Hg 65,7.
Gef.: C 21,07; H 1,9; Hg 65,1.

Die Analyse ergab das Pentaquecksilberdioxychinolyltetraacetat.

Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die wässrige Lösung des Kolloids entsteht eine gelbe Fällung, welche die leicht zersetzliche, dem Tetraacetat entsprechende, schwefelhaltige Quecksilberverbindung darstellt. Die Verbindung läßt sich durch Filtration abscheiden, doch zerfällt sie an der Luft so rasch, daß nur ihre Zerfallsprodukte, nämlich Oxychinolin und Quecksilbersulfid isoliert werden konnten.

Bei der Untersuchung der kolloidalen Lösung des Acetats wurde gefunden, daß dasselbe sich sofort mit den aromatischen Oxycarbonsäuren umsetzte. Die Acetatlösung wurde stets mit einem Ueberschuß an Säure versetzt.

Umsetzung des Acetats mit Salizylsäure. — Darstellung von Pentaquecksilberdioxychinolyltetrasalicylat.

6 g der konzentrierten Acetatlösung wurden mit 2 g Salizylsäure verrührt und mit Wasser verdünnt. Es fiel ein amorpher

roter Körper aus, der nicht gelatinös war und sich leicht absaugen ließ. Er wurde mit kochendem Wasser und Alkohol gewaschen. Doch gelang es so nicht, den Körper von der überschüssigen Salizylsäure gänzlich zu befreien; er mußte getrocknet, fein zerrieben und nochmals mit Alkohol ausgekocht werden. Im Kapillarrohr erhitzt, tritt bei 200 ° allmähliche Zersetzung ein. Der scharlachrote Körper wurde im Trockenschrank bei 120 ° getrocknet. Er ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich und wird von starker Salzsäure in Oxychinolin, Salizylsäure und Quecksilberchlorid zerlegt. Die Analyse ergab das Tetrasalicylat der Pentaquecksilberverbindung.

Analyse der bei 110 ° getrockneten Substanz:
0,2479 g Subst.: 0,1577 g HgS.
0,1725 g Subst.: 0,1865 g CO_2; 0,0347 g H_2O.
Für $C_{46}O_{14}H_{28}N_2Hg_5$:
Ber.: C 30,13; H 1,52; Hg 54,58.
Gef.: C 29,48; H 2,02; Hg 54,83.

Umsetzung des Acetats mit p-Oxybenzoesäure. — Darstellung von Pentaquecksilberdioxychinolyltetra-p-oxybenzoat.

6 g der Acetat lösung wurden mit 2 g p-Oxybenzoesäure versetzt und unter Zusatz von 100 ccm Wasser unter Rühren aufgekocht. Aus der Lösung schieden sich sofort rote gelatinöse Flocken aus, die man absitzen ließ. Es wurde abgesaugt und auf der Nutsche durch Waschen mit heißem Wasser und Aceton von der überschüssigen Säure befreit. Der Körper wurde getrocknet, fein zerrieben und öfters mit heißem Wasser und Alkohol dekantiert. Schließlich wurde das Produkt bei 110 ° zur Gewichtskonstanz gebracht. Die Analysenzahl des Quecksilbers stimmte für das Pentaquecksilberdioxychinolyltetra-p-oxybenzoat.

Analyse:

Für $C_{46}O_{14}H_{28}N_2Hg_5$:

Ber.: Hg 54,58.

Gef.: Hg 55,44.

Umsetzung des Acetats mit Aectylsalizylsäure.

Es wurden 3 g der Acetatlösung mit 1,5 g Acetylsalizylsäure verrührt. Nach Zusatz von 100 ccm Wasser wurde längere Zeit zum Sieden erwärmt. Der rote, ausgeschiedene Körper wurde abgenutscht und nach längerem Waschen mit heißem Wasser und Alkohol bei 110° zur Konstanz gebracht. Der Quecksilbergehalt war derselbe wie beim Tetrasalizylat. Die Acetylgruppen wurden nämlich bei dieser Reaktion abgespalten.

Analyse:

0,2605 g Subst.: 0,1636 g HgS.

Für $C_{46}O_{14}H_{28}N_2Hg_5$:

Ber.: Hg 54,58.

Gef.: Hg 54,13.

Umsetzung des Acetats mit Dibromsalizylsäure. — Darstellung von Pentaquecksilberdioxychinolyltetradibromsalizylat.

4,5 g Acetatlösung wurden mit 2 g 3,5-Dibromsalizylsäure verrührt, mit 100 ccm Wasser versetzt und aufgekocht. Es schied sich rasch die rot gefärbte Quecksilberverbindung der Dibromsalizylsäure aus. Die Verbindung in dieser Form erwies sich als nicht analysenrein.

Analyse der bei 110° getrockneten Substanz:

0,2300 g Subst.: 0,1145 g HgS.

0,2008 g Subst.: 0,1024 g HgS.

0,1818 g Subst.: 0,0906 g HgS.

Für $C_{46}H_{20}O_{14}N_2Hg_5Br_8$:
Ber.: Hg 40,58.
Gef.: I. Hg 42,9.
II. Hg 43,8.
III. Hg 42,9.

Zur Darstellung der reinen Verbindung wurde die wässrige Tetraacetatlösung mit einer gesättigten, alkoholischen Lösung von Dibromsalizylsäure in der Hitze längere Zeit digeriert und abgenutscht. Die Verbindung ließ sich leicht mit heißem Alkohol von der überschüssigen Dibromsalizylsäure befreien.

Analyse der bei 100° getrockneten Substanz:

0,2013 g Subst.: 0,0955 g HgS.
0,1803 g Subst.: 0,1540 g CO_2; 0,0225 g H_2O.

Für $C_{46}H_{20}O_{14}N_2Hg_5Br_8$:
Ber.: C 22,4; H 0,8; Hg 40,6.
Gef.: C 22,3; H 1,3; Hg 40,8.

Die Analyse stimmt für das erwartete Pentaquecksilberdioxychinolyltetradibromsalizylat.

Umsetzung des Acetats mit Oxalsäure. — Darstellung von Pentaquecksilberdioxychinolyldioxalat.

Bisher wurden stets einbasische Säuren mit dem Acetat umgesetzt. Im folgenden werden nun auch die Verbindungen mit zweibasischen Säuren an zwei Beispielen dargetan werden. Es reagierte stets 1 Mol Tetraacetat mit 2 Molen der zweibasischen Säure.

3 g Acetatlösung wurden mit 2 g Oxalsäure und 100 ccm Wasser verkocht. Das Oxalat fiel in roten Flocken aus, die man nach einigen Stunden absaugte. Die entstandene Verbindung wurde mit heißem Wasser und Alkohol gewaschen.

Analyse der bei 105° getrockneten Substanz:
0,1520 g Subst.: 0,1200 g HgS.
0,1682 g Subst.: 0,1138 g CO_2; 0,0168 g H_2O.

Für $C_{22}O_{10}N_2H_8Hg_5$:
Ber.: C 18,03; H 0,5; Hg 68,5.
Gef.: C 18,30; H 1,1; Hg 68,1.

Die Analyse ergab, daß 1 Mol Tetraacetat mit 2 Molen Oxalsäure reagierte. Auf die drei möglichen Strukturisomeren soll hier nicht weiter eingegangen werden.

Umsetzung des Acetats mit Natriumcarbonat. — Darstellung von Pentaquecksilberdioxychinolyldicarbonat.

Gasförmige Kohlensäure wirkt selbst bei sehr langem Einleiten in eine konzentrierte wässrige Acetatlösung nicht umsetzend ein. Die Umsetzung gelang hingegen sehr gut mit Natriumcarbonat. 5 g der konzentrierten Acetatlösung wurden mit 3 g Natriumcarbonat verrührt. Es trat augenblickliche Gelbbildung ein. Nach Hinzufügen von 100 ccm Wasser wurde 2 Stunden lang am Wasserbad erwärmt und das ausgeschiedene Carbonat auf der Nutsche abgesaugt, und bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen.

Analyse der bei 105° getrockneten Substanz:
0,1513 g Subst.: 0,0978 g CO_2; 0,0150 g H_2O.
0,1948 g Subst.: 0,1610 g HgS.

Für $C_{20}O_8N_2Hg_5H_8$:
Ber.: C 17,1; H 0,5; Hg 71,2.
Gef.: C 17,6; H 1,1; Hg 71,2.

Bei Behandlung des Körpers mit Säuren wird die Kohlensäure durch jede stärkere Säure substituiert. So entsteht mit verdünnter Salzsäure unter Aufbrausen das Tetrachlorid, mit Essigsäure das Tetraacetat.

Es sei an dieser Stelle bemerkt, daß sich das Tetraacetat noch mit den verschiedensten sauren Körpern in Reaktion bringen läßt, so reagiert es z. B. mit Pikrinsäure und mit Atoxyl.

Umsetzung des Acetats mit Kaliumchlorid. — Darstellung von Pentaquecksilberdioxychinolyltetrachlorid.

20 ccm der filtrierten konzentrierten Acetatlösung wurden mit 120 ccm Wasser verdünnt, 20 ccm 50%ige Essigsäure zugefügt und aufgekocht. In die heiße Flüsigkeit wurde eine gesättigte wässrige Lösung von 2 g Kaliumchlorid eingerührt. Es trat sofortige Gelbildung ein. Nach kurzem Stehen fiel das Chlorid in roten amorphen Flocken zu Boden. Es wurde noch warm scharf abgesaugt und mit Wasser von 50° bis zum Verschwinden der Chlorreaktion gewaschen. Das Produkt wurde im Vakuum über Chlorcalcium und Phosphorpentoxyd getrocknet.

Analyse der bei 110° getrockneten Substanz:
0,3512 g Subst.: 0,2745 g HgS.
Für $C_{18}N_2H_8O_2ClHg_5$:
Ber.: Hg 70,1.
Gef.: Hg 67,37.

Es wurde nur diese Quecksilberbestimmung ausgeführt und von anderen Bestimmungen abgesehen, da der Körper schon früher durchanalysiert worden war (Seite 18) und diese Quecksilberbestimmung mit den früheren sehr gut übereinstimmt. Läßt man das Chlorid längere Zeit mit Wasser in Berührung, so findet teilweise hydrolytische Zersetzung statt. In der wässrigen Lösung läßt sich dann mit Schwefelammon sofort Quecksilbersulfid fällen, außerdem tritt deutlicher Geruch nach Oxychinolin auf.

Weit unbeständiger ist noch das Bromid, welches durch Behandlung der Acetatlösung mit Bromkalium erhalten wurde.

Der erhaltene Körper erwies sich als nicht einheitlich (der Quecksilberwert war viel zu niedrig) und es wurde von einer weiteren Untersuchung vorläufig Abstand genommen.

Umsetzung des Acetats mit Jodkalium.

30 g der konzentrierten Acetatlösung wurden mit 200 g Wasser verdünnt und aufgekocht. In die siedende Lösung wurden 15 g Jodkalium in 30 ccm Wasser gelöst, unter Rühren eingetragen. Die ganze Flüssigkeit bildete augenblicklich einen dünnflüssigen Brei. Bei längerem Erhitzen fiel ein amorpher schwerer Körper zu Boden und die Lösung färbte sich intensiv gelb. Die siedende Flüssigkeit wurde filtriert; sie trübte sich nach kurzer Zeit. Bei 0° schied sich aus der milchig gewordenen Flüssigkeit ein Oel ab, welches sich am Boden ansammelte. Von diesem Oel wurde vorsichtig abgegossen. Bei der Umsetzung des Acetats mit Kaliumjodid wurden also drei verschiedene Körper erhalten: a) der amorphe Körper; b) das Oel; c) die Lösung.

a) Behandlung des amorphen Körpers.

Es wurde oben erwähnt, daß bei der Behandlung des Acetats mit Jodkalium ein amorpher Körper zu Boden fällt, von dem bei Siedetemperatur abfiltriert und zur Analyse mit Essigäther und Aceton gewaschen wurde. Der Körper selbst war in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich.

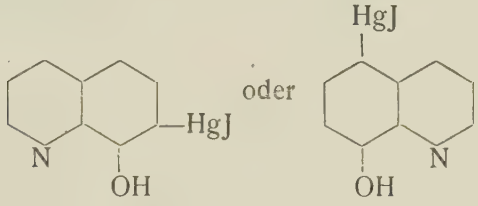
Analyse der bei 110° getrockneten Substanz:

0,1370 g Subst.: 0,1080 g CO_2.
0,1941 g Subst.: 0,1025 g HgS.
0,1416 g Subst.: 0,0729 g AgJ (nach Carius).

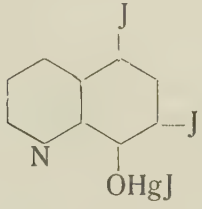
Für $C_9ONJHgH_6$:

Ber.: C 22,97; Hg 42,5; J 26,80.
Gef.: C 20,84; Hg 45,5; J 27,21.

Die Analyse weist deutlich auf das Oxychinolinquecksilbermonojodid hin, welches durch etwas Oxychinolindiquecksilberdijodid verunreinigt sein dürfte. Es kommen ihm eine der beiden Formeln zu.



b) Behandlung des Oels. — Darstellung von Jodquecksilberdijodchinophenolat.



Beim Stehenlassen des Oels über Nacht im Eiskasten erstarrte es zu einer kristallinischen harten Masse. Eine Probe wurde fein zerrieben und auf Ton gepreßt. Fp. 60—70 °. Zur Reinigung wurde nun die ganze Kristallmasse in einer Glasschale bei 65 ° zum Schmelzen gebracht und das so entstandene Oel mit Wasser überschichtet. Es wurden nun einige Kubikzentimeter verdünnter Salzsäure zugesetzt, wodurch vorhandenes Oxychinolin in Lösung ging und der reine Körper auskristallisieren konnte. Nach kurzem Reiben mit dem Glasstabe wurde das ganze Oel kristallinisch. Die Kristalle wurden gewaschen, mit Wasser von der Salzsäure befreit, an der Luft getrocknet und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Das Rohprodukt wurde im Reagenzrohr in möglichst wenig Alkohol

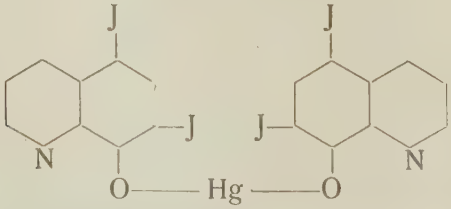
und Erwärmen am Wasserbade gelöst und dann gerade soviel Wasser eingespritzt, daß die entstehende Fällung sich beim Erwärmen wieder auflöste. Beim Reiben mit dem Glasstabe fiel zunächst ein schmutziges Oel nieder. Die überstehende Lösung wurde rasch in ein anderes Reagenzrohr übergegossen, aus dem beim Erkalten das Jodid in schönen kleinen hellgelben Kristallen ausfiel. Fp. 125.

Analyse der bei 90° getrockneten Substanz:
0,1637 g Subst.: 0,0891 g CO_2; 0,0166 g H_2O.
0,1618 g Subst.: 0,5250 g HgS.
0,2192 g Subst.: 0,2044 g AgJ (nach Carius).

Für $C_9NOH_4HgJ_3$:
Ber.: C 15,00; H 0,6; Hg 27,77; J 52,5.
Gef.: C 14,84; H 1,6; Hg 27,90; J 50,4.

Aus Mangel an Analysensubstanz konnte die Jodbestimmung nicht wiederholt werden. Der diesen Analysen zugrunde liegende Körper kann nur das Jodquecksilberdijodchinophenolat sein. Die Verbindung ist sehr beständig gegen Salzsäure, sie läßt sich aus Salzsäure 1,19 unzersetzt umkristallisieren. In wässriger Aufschwemmung wird die Verbindung von Schwefelwasserstoff unter sofortiger Abscheidung von Quecksilbersulfid zersetzt.

c) Behandlung der Lösung. — Darstellung von Quecksilberdi-dijodchinophenolat.



Die vom Oel befreite Lösung wurde längere Zeit im Eiskasten stehen gelassen. Es fielen große Mengen seidenartiger,

verfilzter Nadeln von hellgelber Farbe aus. Diese wurden scharf abgesaugt und mit etwas 50%iger Essigsäure zum Herauslösen von etwa vorhandenem Oxychinolin gewaschen. Fp. 225°. Der Körper ist leicht löslich in Alkohol und Aceton. Beim längeren Kochen mit Wasser tritt teilweise Zersetzung unter reichlicher Abscheidung von scharlachrotem Quecksilberjodid (HgJ_2) ein.

Analyse der bei 120° getrockneten Substanz:

0,1648 g Subst.: 0,0412 g HgS.
0,2165 g Subst.: 0,0580 g HgS.
0,1580 g Subst.: 0,1182 g CO_2; 0,0149 g H_2O.
0,1610 g Subst.: 0,1235 g CO_2.
0,1795 g Subst.: 0,1313 g CO_2; 0,0272 g H_2O.
0,1571 g Subst.: 0,0639 g CO_2.

Für $C_{18}N_2O_2J_4Hg_5H_8$:

Ber.: C 21,8; H 0,8; Hg 20,2.
Gef.: I. C 20,4; H 1,0; Hg 21,5.
II. C 20,9; Hg 23,1.
III. C 19,9; H 1,6;
IV. C 21,1.

Von Analyse zu Analyse wurde das Material umkristallisiert; trotzdem waren die Analysenwerte nur wenig verschieden. Der Reaktion und dem Analysenbefund nach war eine Verunreinigung mit Quecksilberjodid wahrscheinlich. Dasselbe ist in organischen Lösungsmitteln, wie Alkohol und Aceton löslich und fällt erst bei starkem Verdünnen mit Wasser wieder aus. Quecksilberjodid bildet aber mit Jodkalium eine in Wasser leicht lösliche Doppelverbindung. Es wurde daher die Analysensubstanz längere Zeit mit einer wässrigen Jodkaliumlösung digeriert und dann sorgfältig mit Wasser gewaschen. Die Analyse ergab jetzt genaue Werte.

Analyse:

0,1870 g Subst.: 0,0455 g HgS.
0,1747 g Subst.: 0,1384 g CO_2; 0,0288 g H_2O.
0,1837 g Subst.: 0,1493 g CO_2.
0,1661 g Subst.: 0,1559 g AgJ.

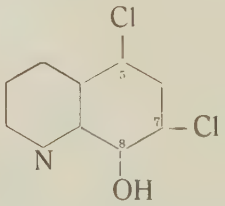
Für $C_{18}N_2O_2J_4Hg_5H_8$:
Ber.: C 21,8; H 0,8; Hg 20,2; J 51,01.
Gef.: I. C 21,6; H 1,7; Hg 20,9; J 50,75.
II. C 22,1.

Den Analysen zufolge liegt das Quecksilberdi-dijodchinophenolat vor. Auch diese Verbindung ist sehr beständig gegen Salzsäure; Schwefelwasserstoff wirkt sofort unter Abscheidung von Quecksilbersulfid ein.

Die Einwirkung von Mercuriacetat auf 5,7-Dichlor-8-oxychinolin.

Bei dem Tetraacetat des Pentaquecksilberdioxychinolyls wurde angenommen, daß 1 Atom Quecksilber in m-Stellung zur Hydroxylgruppe brückenartig 2 Oxychinolinmoleküle miteinander verbindet. Im 5,7-Dichlor-8-oxychinolin ist bloß die m-Stellung zum Hydroxyl frei, daher ergibt sich ohne weiteres beim Dichloroxychinolin die Konstitution der analogen Quecksilberverbindungen mit Brückenbindungen.

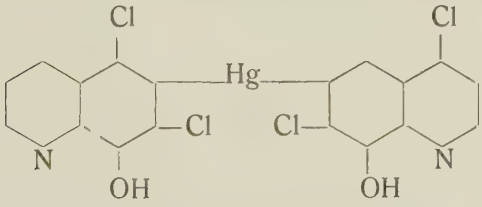
Ausgangsmaterial: Darstellung von 5,7-Dichlor-8-oxychinolin.



Die Darstellung von Dichloroxychinolin geschah durch

Chlorieren von 8-Oxychinolin[11]. 15 g 8-Oxychinolin wurden in 135 g Eisessig gelöst und ohne weitere Kühlung Chlor eingeleitet, bis die dunkle Färbung in eine weingelbe übergegangen war. Das Reaktionsprodukt wurde in Wasser gegossen und die ausgeschiedene Dichlorverbindung zur Reinigung zweimal aus Alkohol umkristallisiert . Fp. 180 ° (Ausbeute ca. 10 g).

Umsetzung des Dichloroxychinolins mit Mercuriacetat. Darstellung von Quecksilberdi-dichloroxychinolyl.



3 g Dichloroxychinolin wurden in 40 g Eisessig in der Siedehitze gelöst und hierauf 1,52 g festes Quecksilberacetat eingetragen. Hierdurch fiel ein gelber flockiger Niederschlag sofort aus, der nach einiger Zeit kristallinische Struktur annahm. Der entstandene Körper ließ sich aus Eisessig umkristallisieren, feine goldgelbe, verfilzte Nadeln. Sie wurden zur Analyse mit Wasser und Aceton gewaschen. Fp. 240—242 °.

Analyse der bei 110 ° getrockneten Substanz:
0,1685 g Subst.: 0,0625 g Hg_2Cl_2.
0,1591 g Subst.: 0,1982 g CO_2; 0,0206 g H_2O.
0,3909 g Subst.: 14,4 ccm N (762 mm, 20 ° C).
0,1082 g Subst.: 0,0997 g AgCl (nach Carius).

Für $C_{18}H_8O_2N_2Cl_4Hg$:
Ber.: C 34,6; H 1,2; N 4,48; Cl 22,4; Hg 32,0.
Gef.: C 34,0; H 1,4; N 4,30; Cl 22,7; Hg 31,5.

11. A. Hebebrand, Ber. 21, 2980.

Die Analyse ergibt das Vorhandensein von Quecksilberdi-dichloroxychinolyl. Schwefelammon gibt eine leicht zersetzliche gelbe Fällung. Salzsäure spaltet in Quecksilberchlorid ($HgCl_2$) und Dichloroxychinolin-chlorhydrat.

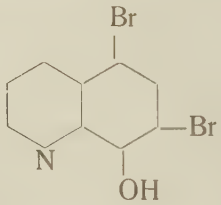
Die Einwirkung von Eisessig auf Quecksilberdi-dichloroxychinolyl bei erhöhter Temperatur.

3 g Quecksilberdi-dichloroxychinolyl wurden mit 100 g Eisessig versetzt und im Wittschen Kolben mit Kugelkühler auf dem Oelbade 14 Stunden lang auf 145 ° erhitzt. Nach dieser Zeit war die Lösung dunkelgelb und vollkomm klar. Beim Erkalten des Kolbens im Oelbade kristallisierte aus der Lösung in schönen langen Nadeln Dichloroxychinolin aus (Fp. 180 °). Am Boden des Gefäßes lag metallisches Quecksilber. Bei der hohen Temperatur hatte der Eisessig das Quecksilberdi-dichloroxychinolyl quantitativ in metallisches Quecksilber und Dichloroxychinolin gespalten.

Die Einwirkung von Mercuriacetat auf 5,7-Dibrom-8-oxychinolin.

In Analogie zum Dichloroxychinolin wurde die Einwirkung von Quecksilberacetat auf Dibromoxychinolin untersucht.

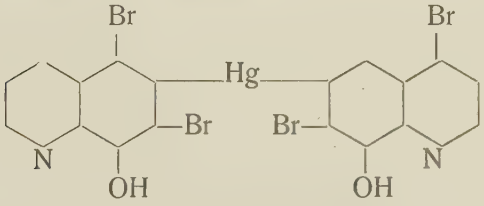
Ausgangsmaterial: Darstellung von 5,7-Dibrom-8-oxychinolin.



Das verwendete Dibromoxychinolin wurde durch Ein-

wirkung von Brom auf Oxychinolin[12] dargestellt. Man versetzt Oxychinolin in wässriger oder salzsaurer Lösung mit überschüssigem Bromwasser. Alsbald schied sich ein weißer flockiger Niederchlag ab, der sich nach einiger Zeit kristallinisch zusammenballte. Das überschüssige Brom wurde durch schweflige Säure entfernt, der ausgewaschene Niederschlag an der Luft getrocknet und aus Benzol umkristallisiert. Nadeln vom Schmelzpunkt 193—195 °.

Umsetzung des Dibromoxychinolins mit Mercuriacetat. — Darstellung von Quecksilberdi-dibromoxychinolyl.



0,4 g Dibromoxychinolin wurden mit 30 ccm Eisessig versetzt und 0,21 g Mercuriacetat eingetragen. Es fiel sofort die Quecksilberverbindung aus, die sich beim Erhitzen bis zum Sieden des Eisessigs in diesem auflöste. Beim Erkalten kristallisierte das Quecksilberdi-dibromoxychinolyl in feinen gelben Nadeln aus. Die Kristalle wurden abgesaugt, mit Essigsäure, heißem Wasser und schließlich siedendem Alkohol zum Herauslösen von etwa noch unverändertem Dibromoxychinolin behandelt. Die Verbindung war in heißem Eisessig löslich und konnte aus diesem umkristallisiert werden. Mikroskopische goldgelbe Nadeln, Fp. 235 °.

Analyse der bei 110 ° getrockneten Substanz:
0,1745 g Subst.: 0,0537 g HgS.
0,1678 g Subst.: 0,1676 g CO_2; 0,0200 g H_2O.

12. Bedall, Fischer, Ber. 14, 1367.

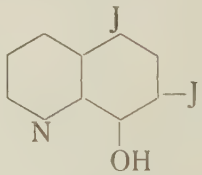
Für $C_{18}H_8N_2O_2Br_4Hg$:
Ber.: C 26,86; H 0,99; Hg 24,87.
Gef.: C 27,24; H 1,32; Hg 24,89.

Die Analyse stimmt für das Quecksilberdi-dibromoxychinolyl. Die essigsaure Lösung gab mit gelbem Schwefelammon einen hellgelben Niederschlag, der bei längerem Stehen grau und schließlich schwarz wurde (Ausscheidung von HgS). Durch konzentrierte Salzsäure wurde die Verbindung außerordentlich leicht in salzsaures Dibromoxychinolin und Quecksilberchlorid gespalten.

Die Einwirkung von Mercuriacetat auf 5,7-Dijod-8-oxychinolin.

Das verwendete Dijodoxychinolin wurde von mir durch Jodieren von Oxychinolin in Chloroformlösung unter Verwendung von Quecksilberacetat als Jodüberträger erhalten[13]. Die üblichen Jodierungsmethoden versagen in diesem Falle.

Ausgangsmaterial: Darstellung von 5,7-Dijod-8-oxychinolin.



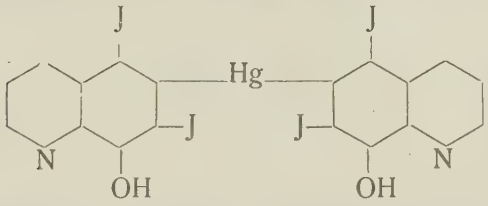
5 g Oxychinolin wurden in einem Rundkolben in 40 g Chloroform gelöst. Der Kolben wurde am Wasserbade zum Sieden erwärmt. In denselben wurde eine Lösung von 8 g Jod in 250 g Chloroform eingetragen und nach Zusatz von 5 g Mercuriacetat eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade er-

13. Wesselsky, Ann. 174, S. 103, jodierte die Salicylsäure unter Verwendung von Quecksilberoxyd als Ueberträger.

wärmt. Die Lösung war nach beendigter Reaktion von gelbroter Farbe. Es wurde vom ausgeschiedenen Quecksilbersalz heiß filtriert. Das Chloroform ließ man abdunsten. Am Boden des Gefäßes kristallisierte das Dijodoxychinolin in warzenförmiger Anordnung. Es wurde aus heißem Alkohol umkristallisiert, hellgrüne Nadeln, Fp. 209°, unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, leichter in heißem Alkohol.

Analyse der bei 110° getrockneten Substanz:
0,1462 g Subst.: 0,1720 g AgJ.
Für $C_9J_2NOH_5$:
Ber.: J 63,8.
Gef.: J 63,6.

Umsetzung des Dijodoxychinolins mit Mercuriacetat. — Darstellung von Quecksilberdi-dijodoxychinolyl.



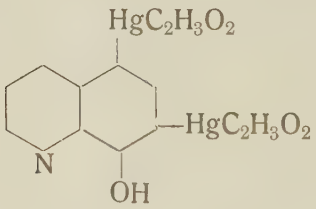
0,44 g Dijodoxychinolin wurden mit 0,3 g Mercuriacetat und 30 g Eisessig zum beginnenden Sieden erhitzt. Beim Erkalten setzte sich das Quecksilberdi-dijodoxychinolyl in mikroskopisch feinen gelben Nadeln zu Boden. Diese wurden am Filter mit heißem Wasser, dann mit siedendem Alkohol zum Herauslösen von noch etwa unverändertem Dijodoxychinolin gewaschen

Analyse der bei 105° getrockneten Substanz:
0,1612 g Subst.: 0,0389 g HgS.
Für $C_{18}J_4N_2O_8H_8Hg$:
Ber.: Hg 20,2.
Gef.: Hg 20,8.

Die Verbindung ist außerordentlich empfindlich gegen Salzsäure und wird durch diese schon bei gewöhnlicher Temperatur in Dijodoxychinolin und Quecksilberchlorid gespalten.

Im folgenden sollen die Zwischenprodukte bei der Merkurierung des Oxychinolins, das Oxychinolinmonoquecksilbermonoacetat und das Oxychinolindiquecksilberdiacetat beschrieben werden, aus denen erst bei weiterer Einwirkung von Quecksilberacetat das Pentaquecksilberdioxychinolyltetraacetat (siehe S. 17—20 des experimentellen Teils) entsteht.

Die Einwirkung von Mercuriacetat auf 8-Oxychinolin. Darstellung von Oxychinolindiquecksilberdiacetat.



5 g 8-Oxychinolin werden in 50%iger Essigsäure gelöst und hierzu eine Lösung von 20 g Mercuriacetat in 100 ccm Wasser eingetragen. Es fiel sofort ein gelatinöser schwerer Körper von gelbroter Farbe aus. Die Lösung wurde aufgekocht, der Niederschlag abgesaugt und auf Ton gepreßt. Er schrumpfte zu einer intensiv rot gefärbten, lederartigen Masse zusammen. Mit Wasser digeriert entstand eine rote, emulsionsartige Lösung. Verdünnte Essigsäure gab eine trübe gelbe Lösung. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln war der Körper vollständig unlöslich. Als Reinigungsmittel bewährte sich sehr gut Aceton. Der Körper wurde in einer Reibschale mehrmals mit Aceton verrieben, abfiltriert und die gereinigte Verbindung bei 90° zur Gewichtskonstanz gebracht.

Analyse:

0,1800 g Subst.: 0,1725 g CO_2; 0,0377 g H_2O.
0,2025 g Subst.: 3,85 ccm N (20°, 760 mm).
0,2675 g Subst.: 0,1740 g HgS.
0,1376 g Subst.: 0,0930 g HgS.

	Gefunden:		Berechnet:	
	I	II	I f. d. Diacetat $C_{13}H_{10}NHg_2O_5$	II Monoacetat $C_{11}H_9NHgO_3$
C	26,1		23,6	32,7
H	2,1		1,66	2,2
N	2,2		2.1	3,5
Hg	56,9	58,77	60,5	49,6

Versuche, den Reaktionsverlauf einheitlich zu gestalten, indem Eisessig als Lösungsmittel verwendet wurde, führten zu keinem anderen Ergebnis. Der entstandene Körper war diesmal von gelber Farbe. Die Löslichkeitsverhältnisse des so entstandenen Körpers in Wasser und Essigsäure stimmten mit dem oben beschriebenen überein, ebenso der Zersetzungspunkt 250° und vor allem die Elementaranalyse.

Analyse:

0,1715 g Subst.: 0,1693 g CO_2.
0,2920 g Subst.: 0,1981 g HgS.

Für $C_{13}H_{11}NHg_2O_5$:
Ber.: Hg 60,50; C 23,60.
Gef.: Hg 58,99; C 26,90.

Die Analyse ergab, daß sich in der Hauptsache Oxychinolindiquecksilberdiacetat, vermischt mit wenig Oxychinolinquecksilbermonoacetat gebildet hatte. Charakteristisch ist das Verhalten gegen Schwefelwasserstoff oder noch besser gegen gelbes Schwefelammonium. Prüft man die Substanz mit Schwefelammon auf freie Quecksilberionen, sof indet keine augenblickliche Schwärzung statt, wie es bei eine Salze der Fall wäre, son-

dern es fällt ein hellgelber Niederschlag aus, der bei längerem Stehen, rascher beim Erhitzen dunkelgrau und schließlich schwarz wurde. Dieses Verhalten ist charakteristisch für Verbindungen, bei denen Kernwasserstoffe durch den einwertigen Rest HgR ersetzt sind. Doppelsalze, bei denen das Quecksilber an Stickstoff gebunden ist, geben augenblickliche Schwärzung. Eine Trennung von Mono- und Diacetat ist nicht gelungen, da kein geeignetes Lösungsmittel gefunden werden konnte.

Reaktionen:

$n/_{10}$-Salzsäure gibt einen hellgelben flockigen Niederschlag des Mono- resp. Dichlorids. Salpetersäure wirkt sehr energisch unter NO_2-Entwicklung ein. Es entsteht anfangs Dinitrooxychinolin. Der genaue Verlauf der Reaktion wird später ausführlich behandelt werden. Zinnchlorür in alkalischer Lösung wirkt kräftig reduzierend ein, und es scheidet sich das Quecksilber als schwarzes Pulver aus.

Umsetzung des Diacetats mit Chlornatrium. — Darstellung von Oxychinolinmonoquecksilbermonochlorid und Oxychinolindiquecksilberdichlorid.

15 g des Diacetats wurden in Wasser aufgeschwämmt und mit überschüssiger gesättigter Kochsalzlösung versetzt. Ein gelber flockiger Körper fiel zu Boden. Derselbe wurde zur Analyse mit Aceton, Essigäther, Alkohol und Aether gewaschen. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist er unlöslich und schmilzt nicht unterhalb 300 °. Auffallend war der Geruch nach Oxychinolin im Filtrat vom Dichlorid. Er ist wohl auf eine teilweise Zersetzung der Quecksilberverbindung zurückzuführen. Dafür spricht auch die Tatsache, daß das Filtrat mit Schwefelammon sofortige Schwärzung gibt.

Analyse der bei 100° getrockneten Substanz:

0,1305 g Subst.: 0,0850 g HgS.
0,1818 g Subst.: 0,1130 g HgS.
0,1835 g Subst.: 01177 g HgS.
0,1960 g Subst.: 0,1410 g HgS.
0,3320 g Subst.: 0,1186 g AgCl (Methode von Baubigny und Chauvanne).
0,1936 g Subst.: 0,1590 g CO_2.
0,6852 g Subst.: 70 ccm N (23°, 763 mm).
0,1828 g Subst.: 0,1597 g CO_2; 0,0207 g H_2O.
0,3082 g Subst.: 0,1030 g AgCl (Baubigny).
0,2138 g Subst.: 0,0743 g AgCl (Carius).
0,1300 g Subst.: 0,0922 g HgS.

Gefunden:

	I	II	III	IV	V
C	22,4	23,8			
H		1,2			
N	3,37				
Cl	8,8	8,23		8,5	
Hg	56,63	54,05	55,7	62,5	61,6

Berechnet für:	Dichlorid $C_9NOCl_2H_5Hg_2$	Monochlorid C_9NOClH_7Hg
C	17,5	28,45
H	0,8	1,5
N	2,2	3,6
Cl	11,5	9,3
Hg	65,1	52:6

Während aus den Analysen des Acetats auf die Anwesenheit von vorwiegend Diacetat geschlossen werden konnte, liegt hier ein ziemlich gleichmäßiges Gemisch vor. Die oben erwähnte Zersetzung bei der Umsetzung mit Chlornatrium besteht

darin, daß eine der beiden $Hg(CH_3COO)$-Gruppen abgespalten wird, wahrscheinlich unter Bildung von Quecksilberchlorid.

Konstitutionsbeweis[14]:

Beim Schütteln des Gemisches der beiden Chloride mit Bromchloroformlösung entstand das schon bekannte 5,7-Dibrom-8-oxychinolin[15]. 3 g der Verbindung wurden mit einer Lösung von 3 g Brom in 100 g Chloroform gut durchgeschüttelt. Es trat Erwärmung ein und die Lösung entfärbte sich. Nach dem Verdunsten des Chloroforms wurde mit Alkohol bei Siedetemperatur extrahiert und heiß filtriert. Aus dem Filtrat kristallisierten schöne, verfilzte kleine Nadeln, die bei 90° getrocknet wurden. Fp. 193°. Der Schmelzpunkt des nach Bedall und Fischer dargestellten Dibromoxychinolins ist 193—195°.

Aus beiden Produkten entstand bei ihrer Merkurierung dasselbe Quecksilber-di-dibromoxychinolyl, welches S. 33 beschrieben worden ist.

Die Einwirkung von Salpetersäure auf 8-Oxychinolin.

Das Oxychinolindiquecksilberdiacetat gab, wie früher kurz erwähnt wurde, mit Salpetersäure unter Nitrosegasentwicklung das Dinitrooxychinolin. Die Entwicklung von nitrosen Gasen mußte bei dieser Reaktion auffallen und legte das Auftreten einer

14. Dimroth gelang seinerzeit der Konstitutionsbeweis beim o-Oxyphenylenquecksilberchlorid in folgender Weise: Alkoholische Jodlösung wird beim Eintröpfeln in eine alkoholische Lösung von o-Oxyphenylenquecksilberchlorid entfärbt. Man gießt in Wasser und destilliert mit Wasserdämpfen. Es wird so das o-Jodphenol erhalten: $C_6H_4OHHgJ + J_2 = C_6H_4OHJ + HgJ_2$. — Diese von Dimroth benutzte Reaktion war jedoch Dreher und Otto (Ann. 154, 93) bekannt. Diese fanden bei der Einwirkung von Jod auf Quecksilberdiphenyl, daß unter intermediärer Bildung von Phenylquecksilberjodid sich schließlich Jodbenzol und Quecksilberjodid bildet.

15. Bedall u. O. Fischer, Ber. 14, 1367.

Nebenreaktion etwa zu einem Dinitrodioxychinolin nahe, in ähnlicher Weise, wie R. Wolffenstein[16] bei der Nitrierung von Benzol in Gegenwart von Quecksilber Nitrophenol gefunden hatte. Zur Aufklärung des Reaktionsvorganges wurde deshalb die Nitrierung von Oxychinolin in Gegenwart von Mercuriacetat durchgeführt.

Nitrieren von Oxychinolin mit 28% iger Salpetersäure bei Gegenwart von Mercurinitrat.

5 g Oxychinolin, 2 g Mercurinitrat, 100 ccm 28% ige Salpetersäure wurden in einem Erlenmeyer-Kolben am Dampfbade mehrere Stunden lang erwärmt. Es fiel unter reichlicher Entwicklung von nitrosen Gasen ein grünes Kristallpulver zu Boden. Zur Reinigung und Identifizierung wurde dasselbe durch das Kaliumsalz geführt. 4 g Nitroverbindung, 4 g Aetzkali und 150 g Wasser wurden längere Zeit gekocht und heiß filtriert. In dem Filtrat fiel rasch das Kaliumsalz aus. Nach dreistündigem Stehen wurde das Salz von der Mutterlauge abfiltriert. — Hellbraune Kristallblättchen, wenig löslich in kaltem, leicht löslich in heißem Alkohol. — Zur Analyse wurde über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet.

Analyse:

0,1813 g Subst.: 221, ccm N (753 mm, 21 ° C).

Für $K.C_9H_4N_3O_5 + \frac{1}{2}H_2O$:

Ber.: N 14,3.

Gef.: N 14,0.

Es lag also das Kaliumsalz des Dinitrooxychinolins[17] vor, welches schon in der Literatur beschrieben ist. Um das freie

16. R. Wolffenstein, O. Böters, Ber. 46, 586; R. Wolffenstein, W. Paar, Ber. 46, 589; Ber. 46, 680; Jaques Biss, Diss. Berlin, T.-H. 1911.

17. Skraup, M. 3, S. 543; Bedall, Fischer, Ber. 14, 1367.

Dinitrooxychinolin daraus zu erhalten, wurde das Salz in Wasser verteilt und mit verdünnter Salzsäure bis zur klaren Lösung versetzt. Nach einigen Stunden kristallisierte die freie Nitroverbindung aus. Sie wurde abfiltriert, zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und schließlich im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

Analyse:

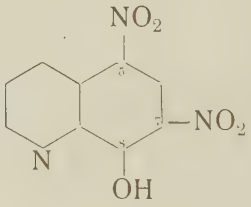
0,1470 g Subst.: 0,2477 g CO_2; 0,0373 g H_2O.

Für $C_9H_5N_3O_5$:

Ber.: C 45,95; H 2,16.

Gef.: C 45,95; H 2,80.

Die Analyse ergab also Dinitrooxychinolin, das schon von O. Fischer und auch von Skraup beschrieben worden ist. Ihm kommt nach diesen Forschern beistehende Strukturformel zu:



Anhang.

Zur Analyse von quecksilberhaltigen aromatischen Verbindungen.

a) Qualitativer Nachweis des Quecksilbers.

Das gelbe Schwefelammonium ist ein vorzügliches Reagens zum Entscheid über die Bedingungsverhältnisse des Quecksilbers. Ist nämlich das Quecksilber in organischer Bindung vorhanden, so entstehen zunächst gelbgefärbte sulfidische Quecksilberverbindungen, während es im ionisierten Zustande bekanntlich das schwarze Quecksilbersulfid bildet. Man kann also mit Hilfe des Schwefelammons sehr gut die Quecksilberadditionsprodukte an dem Stickstoff in organischen Verbindungen bzw. an dem Sauerstoff der Hydroxylgruppe in Phenolaten von den eigentlichen organischen Quecksilbersubstitutionsprodukten unterscheiden. Zur Ausführung der Prüfung ist es notwendig, die Substanz in Lösung oder wenigstens in Aufschwemmung zu bringen. Als geeignetes Lösungsmittel für quecksilberhaltige aromatische Verbindungen erweist sich Essigsäure. In Essigsäure sind nämlich sowohl Mono- als auch Di-Quecksilbersubstitutionsprodukte löslich. Ein anderes Lösungsmittel, welches nur für Monoquecksilberverbindungen gilt, ist die wäßrige Lösung von Ammoniumkarbonat (Ammoniumacetat). Diese Salzlösung hat den Vorzug vor Essigsäure, indifferent zu sein. Es findet in diesem Falle mit Schwefelammon keine Schwefelausscheidung statt, was bei Essigsäure mehr oder weniger immer der Fall ist. In meiner Arbeit lagen bei den

Quecksilberoxychinolverbindungen nie Monosubstitutionsprodukte vor. Daher wurde immer Essigsäure als Lösungsmittel verwendet. Folgende Versuchsanordnung erwies sich als geeignet: Man versetzt die essigsaure Lösung oder Aufschwemmung der Verbindung mit einem Tropfen Schwefelammon. Tritt sofortige Schwärzung ein, so liegt ein Doppelsalz vor. Fällt jedoch anderenfalls ein weißer bis schmutziggelber Niederschlag aus, so setzt man solange Schwefelammon zu, bis die Fällung vollständig geworden ist. Beim Erhitzen wird dieser Niederschlag im allgemeinen in kurzer Zeit schwarz (Abscheidung von Quecksilbersulfid). Bei einzelnen Verbindungen sind jedoch diese sulfidischen quecksilberhaltigen aromatischen Verbindungen auch in der Hitze sehr beständig. Einige ccm Salzsäure spez. Gew. 1,19 genügen dann, um völlige Abspaltung von Quecksilbersulfid herbeizuführen. Alle von mir untersuchten Verbindungen der Oxychinolinreihe wurden durch kalte konzentrierte Salzsäure spez. Gew. 1,19 vollständig gespalten in Quecksilberchlorid und in das leicht lösliche salzsaure Salz der organischen Base. Diese Reaktion wurde, wie im Folgenden geschildert werden soll, zu einer einfachen quantitativen Analyse von quecksilberhaltigen organischen Basen benutzt.

b) Der quantitative Nachweis von Quecksilber in aromatischen Basen.

Bevor auf die vereinfachte Analyse mittels Salzsäure eingegangen wird, sollen im Folgenden die üblichen quantitativen Quecksilberbestimmungen, die für aromatische Basen Gültigkeit haben, beschrieben werden. Die Aufschließung einer quecksilberhaltigen aromatischen Verbindung im Schießrohr nach Carius ist zwar ein sicherer Weg, doch ist die darauf folgende Bestimmung nach Volhard zum mindesten zeitraubend. In der Literatur[18] finden sich ferner

18. Hugo Schiff, Ann. 316, S. 247.

Angaben über den Aufschluß mit Königswasser vor. Nach Schiff ist es notwendig, die Substanz auch mit etwas Kaliumchlorat zu versetzen. Die Substanz wird durch das Königswasser vollkommen zerstört, das Quecksilber in Quecksilberchlorid übergeführt. Dasselbe kann dann durch Reduktion mit phosphoriger Säure in das schwerlösliche Quecksilberchlorür umgewandelt werden. Diese Umwandlung dauert im allgemeinen 12 Stunden. Vanino und Seubert[19] verwenden phosphorige Säure und Wasserstoffsuperoxyd. Dadurch wird die Operation zeitlich bedeutend vereinfacht. Die Reduktion von Chlorid in Chlorür ist nach diesen Autoren am Wasserbade in kurzer Zeit beendigt. Was nun den Aufschluß der Verbindung mit Königswasser betrifft, so fand ich, daß Verluste an Quecksilber bei diesem unvermeidlich waren, da das entstandene Quecksilberchlorid ziemlich flüchtig bei der Temperatur des Wasserbades ist. Begünstigend wirken auf diese Flüchtigkeit noch das Vorhandensein von kräftigen Oxydantien, wie Salpetersäure und Kaliumchlorat. Bei Vortmann[20] findet man eine sehr beachtenswerte Sicherheitsvorschrift. Nach diesem Autor verschließt man den Kolben, welcher die eingewogene Substanz und das Oxydationsgemisch enthält, mit einem Korken, durch den ein zweimal rechtwinklig gebogenes Glasrohr geht. Der eine Schenkel desselben ist mit dem Kolben, der andere mit einer mit Wasser gefüllten Vorlage verbunden. Beim Arbeiten nach dieser Vorschrift fand ich nun, daß die Salzsäure das Wasser aus der Vorlage hinaufsaugt. Um dies zu vermeiden, wählte ich bei meinen Versuchen den zweiten Schenkel des Glasrohres möglichst lang und fand schließlich eine Länge von 150 cm als ausreichend.

---

19. Vanino u. Seubert, Ber. 30, 2808.

20. Georg Vortmann: Uebungsbeispiele aus der quantitativen chemischen Analyse, S. 41.

Vereinfachte Analyse durch Zerlegung der quecksilberhaltigen aromatischen Base mit Salzsäure bei Gegenwart von Kaliumchlorid und Fällung des Quecksilbers als Sulfid.

Im qualitativen Teil wurde erwähnt, daß Salzsäure vom spez. Gew. 1,19 die quecksilberhaltige organische Base sehr leicht in Quecksilberchlorid und das salzsaure Salz der betreffenden Base spaltet. Dieser Aufschluß mit Salzsäure liegt der nun folgenden Analysiermethode zugrunde. Man wägt 0,15—0,2 g der zu analysierenden Substanz ab, am besten direkt in einem Altmann- oder Erlenmeyer-Kolben, fügt nun 4—5 g kristallisiertes Kaliumchlorid hinzu und hierauf 20 ccm Salzsäure spez. Gew. 1,19. Meist gelingt es schon durch leichtes Schwenken des Gefäßes Lösung herbeizuführen. In allen Fällen führt jedoch mäßiges Erwärmen am Wasserbad zum Ziel. Durch das Vermischen der Substanz mit Kaliumchlorid entsteht eine lösliche Doppelverbindung $HgCl_2 . KCl$, wodurch ein Verlust an Quecksilberchlorid durch Sublimieren ausgeschlossen ist. Schließlich wird sehr stark mit Wasser verdünnt und das Quecksilber mit Schwefelwasserstoff als Quecksilbersulfid gefällt. Sollte sich nach längerem Einleiten von Schwefelwasserstoff die Flüssigkeit über dem Niederschlage nicht geklärt haben, so erhitzt man etwas unter Umrühren, wobei sich das Quecksilbersulfid zusammenballt. Filtrieren durch einen Goochtiegel, Waschen mit Wasser, Methylalkohol, Schwefelkohlenstoff und wieder Methylalkohol, Trocknen bei 110°.

In seiner Arbeit „Ueber Oxymercarbide" erwähnt K. A. Hofmann[21] Verbindungen, welche durch Salzsäure und Schwefelwasserstoff selbst bei tagelangem Digerieren nur unvollständig angegriffen werden. Um nun eine vollständige Aufspaltung dieser Verbindungen herbeizuführen, erwärmt er mit Bromwasser.

Es wurde nun versucht, die oxydative Wirkung des Broms mit der zerlegenden Kraft der Salzsäure bei vielen

21. A. K. Hofmann, Ber. 31, 1905.

organischen Quecksilberverbindungen zu vereinigen. Für schwer aufschließbare Verbindungen, vor allem aber für solche, in denen das Quecksilber in der Mercurostufe vorliegt, empfiehlt sich dann folgender Weg: In einer Glasstöpselflasche werden 500 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,19) mit 20 ccm Brom gut durchgeschüttelt, welches sich sehr leicht in der Salzsäure löst. Mit 20 ccm dieser Säure wird nun die zu analysierende Verbindung solange auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Lösung nahezu farblos geworden ist. Sie wird dann mit Wasser verdünnt und das Quecksilber durch Einleiten von Schwefelwasserstoff als Sulfid gefällt.

Es wurden folgende Kontrollanalysen ausgeführt:

I. Analyse von Quecksilber-di-Dichloroxychinolyl.

a) Aufschluß mit Salzsäure 1,19 ohne Brom.

0,1520 g Subst.: 0,0560 g HgS

Ber.: $C_{18}H_8O_2N_2Cl_4Hg$: Hg 32,0

Gef.: Hg 31,75

b) Aufschluß im Rohr nach Carius.

0,1685 g Subst.: 0,0625 g Hg_2Cl_2

Ber.: $C_{18}H_8O_2N_2Cl_4Hg$: Hg 32,0

Gef.: Hg 31,5

II. Analyse von Mercuroacetat.

a) Aufschluß mit Brom-Salzsäure (1,19).

0,2129 g Subst.: 0,1913 g HgS

Ber.: $C_2H_3O_2Hg$: Hg 77,2

Gef.: Hg 77,5

b) Aufschluß im Rohr nach Carius.

0,1808 g Subst.: 0,1628 g HgS

Ber.: $C_2H_3O_2Hg$: Hg 77,2

Gef.: Hg 77,6.

Lebenslauf.

Ich, Norbert Steiger, mosaischer Konfession, bin geboren am 24. September 1892 in Troppau (Oesterreich-Schlesien) als Sohn des Kaufmanns Michael Steiger und seiner Ehefrau Ida, geb. Schäffer. Ich besuchte daselbst die fünfklassige öffentliche Volksschule, begann im September 1903 die Realschulstudien an der dortigen k. k. Staatsoberrealschule und verließ sie im Jahre 1910 mit dem Zeugnis der Reife. Im Oktober desselben Jahres an der k. k. Technischen Hochschule zu Wien immatrikuliert, studierte ich daselbst vier Semester lang Chemie und legte 1912 die „Erste Staatsprüfung" ab. Im Oktober 1912 wurde ich als Studierender der Kgl. Technischen Hochschule zu Charlottenburg aufgenommen und besuchte gleichzeitig zwei Semester lang philosophische Vorlesungen an der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin. Am 28. Mai 1913 habe ich das Verbandsexamen bestanden.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Uebungen der Herren Professoren:

Bamberger, Finger, Gelinek, Girtler, Mache, Rossival, Schrutka, Suida, Vortmann in Wien;

Dessoir, Fischer, Grummach, Liebermann, Riehl, Schuberg, Witt, Wolffenstein in Berlin und Charlottenburg.

Ihnen allen gilt mein aufrichtiger Dank.

Die mündliche Prüfung fand in Würzburg am 11. Dezember 1914 statt.

Vorliegende Arbeit wurde auf Anregung des Herrn Professors Dr. Wolffenstein im Organischen Laboratorium des Herrn. Geh. Rats Prof. Dr. Liebermann an der Technischen Hochschule zu Charlottenburg in der Zeit vom Mai 1913 bis Februar 1914 ausgeführt. Herrn Geh. Rat Prof. Dr. C. Liebermann, Herrn Prof. Dr. R. Wolffenstein in Berlin sowie Herrn Geh. Rat Prof. Dr. E. Buchner in Würzburg bin ich für ihre wertvolle Unterstützung zu tiefem Danke verpflichtet.